

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223370

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl.\* 識別記号

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/00

11/56

H 0 5 B 33/10

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/00

11/56

H 0 5 B 33/10

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-39779

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月10日

特許法第30条第1項適用申請有り 1996年8月13日~8月15日開催の「エレクトロルミネッセンスに関する第8回国際研修会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 八島 勇

埼玉県上尾市大字原市1333番地の2 三井金

属鉱業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 三上 明義

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ

ープ株式会社内

(72) 発明者 野間 幹弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ

ープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

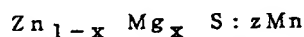
(54) 【発明の名称】 蛍光体材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 得られる蒸着膜の組成が均質で、不純物が少なく、かつ経時変化の少ない化学的・物理的に安定な、赤橙色から黄色まで任意の発光色の発光が可能な蛍光体材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】

【化1】



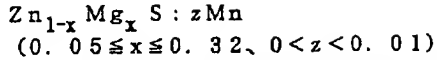
$$(0.05 \leq x \leq 0.32, 0 < z < 0.01)$$

で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

## 【化1】



で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料。

【請求項2】 請求項1で表される組成を持つ蒸着用ターゲットまたはペレット。

【請求項3】 請求項1で表される組成を持つ表示、照明、塗料、印刷用蛍光体材料。

【請求項4】 亜鉛化合物、マグネシウム化合物、マンガ化合物の粉末を混合し、硫化水素雰囲気中で焼成することを特徴とする蛍光体材料の製造方法。

【請求項5】 硫化亜鉛、硫化マンガ及び硫黄を混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して900-1100℃で1-2時間一次焼成し、焼成された成型体を粉砕し、この粉砕物にさらに硫化マグネシウムと硫黄を加えて混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して1000-1200℃で2-4時間二次焼成することを特徴とする蛍光体材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱、光、電子線、X線、電界の印加によって発光する蛍光体材料およびその製造方法、特に薄膜EL（エレクトロルミネッセンス）用蒸着ターゲットおよびペレットの用途に用いられる蛍光体材料およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より硫化亜鉛にマンガンをドーブしたもの（ZnS:Mn）硫化物蛍光体は、低速電子線、紫外線励起による蛍光体として、あるいは薄膜EL（エレクトロルミネッセンス）用蛍光体として広く用いられている。

【0003】しかし、ZnS:Mn蛍光体は発光輝度は高いものの、発光色は赤橙色であり、表現できる色が限られている。また、カラーフィルターを用いて表現する色の範囲を広げたとしても、そのときの発光輝度は著しく減少してしまう。

【0004】例えば、特開平8-31571号公報においては、黄色蛍光体であるZnMgS:Mnを発光層として用い、カラーフィルターを使って色の範囲を広げたELディスプレイパネルが開示されている。しかも、同公報における実施例において、蒸着源としては、本発明の形状である焼結体とは基本的に異なるZnS:Mn粉末とMgS粉末との単なる物理的混合による成型体であり、蒸着時の温度でZnS:MnとMgSとの蒸気圧が異なるために蒸着中にペレットの組成が時間と共に変化

し安定な組成で蒸着できない可能性が生じる。

【0005】しかも、蒸着用ペレットにおいては、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、ZnS:Mn粉末とMgS粉末との単なる物理的混合による成型体においてはMgSの潮解性が激しく、化学的に不安定で、蒸着用ペレットとして安定な状態を維持できないという可能性があった。さらにMgSは酸素を吸収することによりMgSO<sub>1</sub>を生成し、実際の蒸着において酸素を放出して、純度の高い膜を生成させることができないという傾向にある。

【0006】また、蛍光体材料の製造方法として、例えば、特公平5-17170号公報においては、マグネシウムの塩化物、水酸化物、硝酸塩の1種類以上を添加して、不活性ガス雰囲気中で蒸着用ペレットを作成する方法を開示している。しかし、この製造方法では、硫化が完全に行われず、この蒸着用ペレットを用いて作った膜は硫黄欠陥ができやすく、薄膜EL蛍光体の輝度が低下するという問題がある。またこの製造方法では各種金属の塩化物をフラックスとして用いて密度の向上を図っているが、塩化物などのハロゲンは薄膜ELにしたときに色中心を作りやすく、色純度が著しく悪くなるという問題がある。

【0007】特開昭58-208135号公報においても、マグネシウムの塩化物、水酸化物、硝酸塩の1種類以上を添加して、不活性ガス雰囲気中で蒸着ターゲットを作成する方法を開示している。しかし、該公報に開示された製造方法でも、上記特公平5-17170号公報の製造方法と同じ問題がある。

【0008】さらに、特開昭63-995号公報においては、MgS、CaS、SrS、BaSのうちの一種とZnSとを用いて蒸着用ペレットを作成する方法を開示している。しかし、この蒸着用ペレットは、単にMgS、CaS、SrS、BaSとZnSの物理混合による粉末を固めただけである。この混合粉末では蒸着時の温度の違いでZnSとMgS、CaS、SrS、BaSとの蒸気圧が異なるために、ペレット組成が時間とともに変化し、安定な組成ができないという問題がある。しかも、蒸着用ペレットはハンドリングが良く、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、単なる物理混合による成型体ではMgS、CaS、SrS、BaSの潮解性が激しく、化学的に不安定で蒸着用ペレットとして安定な状態を維持できないという問題がある。

## 【0009】

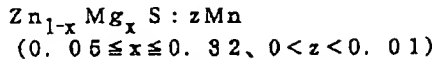
【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような上記従来技術に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、得られる蒸着膜の組成が均質で、不純物が少なく、かつ経時変化の少ない化学物理的に安定な、赤橙色から黄色まで任意の発光色の発光が可能な蛍光体材料およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

【0011】

【化2】



で表され、主発光がMnによりもたらされることを特徴とする蛍光体材料にある。

【0012】次に、本発明の蛍光体材料の第1の製造方法は、亜鉛化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物の粉末を混合し、硫化水素雰囲気中で焼成することとする。

【0013】また、本発明の蛍光体材料の第2の製造方法は、硫化亜鉛、硫化マンガン及び硫黄を混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して900-1100℃で1-2時間一次焼成し、焼成された成型体を粉砕し、この粉砕物にさらに硫化マグネシウムと硫黄を加えて混合粉砕し、得られた混合物を成型し、該成型物を不活性ガス雰囲気中で5-20℃/分の昇温速度で昇温して1000-1200℃で2-4時間二次焼成することとする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体材料は、赤橙色蛍光体であるZnS:MnのZnを適量Mgで置換することによって、その発光色が変化することを特徴とする。また、そのときの、光色は、xの値、すなわちMgの量を変えることによって赤橙色から黄色までの任意の発光色に変えることが可能である。さらに、カラーフィルターを使用しないので、著しい発光輝度の低下は起こらない。

【0015】本発明の蛍光体材料の第1の製造方法は、混合粉末を原料とした固相反応法を利用することとする。

【0016】具体的には、硫化亜鉛、硫化マグネシウム、硫化マンガンの粉末を任意の組成に調合し、混合・粉砕し十分に混ぜ、成型し任意の形状にする。その後、この成型体を硫化水素雰囲気中で焼成するという製造方法である。この成型圧力は、300kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。これは反応性を高めるためであり、それ未満の圧力では反応性が悪い。また、昇温速度は特に限定されない。焼成の温度は1000-1200℃で2-4時間保持することが好ましい。

【0017】上記の製造方法は、原料として硫化物を使用しているが、酸化物等の他の化合物を利用しても同様のもので得られる。これは、焼成する段階で酸化物が硫化されて硫化物に変わるためであると考えられる。

【0018】本発明の蛍光体材料において、xは0.05 ≤ x ≤ 0.32、zは0 < z < 0.01である。ここでxの値を0.05以上にした理由は発光色を変化させ

るためである。これ未満では発光色は変化せず、ZnS:Mnの赤橙色と同じであり、添加効果がみられない。0.32以下にした理由は、常圧では均一な相が得られないためである。それよりもxの値を増やしても得られるものは、均一な相ではなく、Zn0.68Mg0.32S:MnとMgSとの混合物となってしまう、目的の組成のものが得られない。また、zの値を0より大きくした理由はMnが発光するため発光源がなければならぬためである。また、0.01より小さくした理由は、それ以上いれても濃度消光を起こしてしまい、発光輝度が低下するためである。

【0019】これらの製造方法でつくられる蛍光体材料は、焼成前に成型することによって任意の形状のものが得られるため加工性が良い。また、粉体の固相反応を利用しているので生産性が非常に良く、原料粉末の比を変えるだけで組成の制御が非常に簡単にできる。このように本発明は、生産性の点で非常に効果が大きく、また製造も簡単である。

【0020】また、本発明の蛍光体材料の第2の製造方法では、蛍光体製造用原材料に硫黄粉末を添加し不活性ガス雰囲気中において2段階に分けて焼成することとするものである。すなわち、硫化亜鉛、硫化マンガンおよび硫黄の粉末を所望の組成に混合し、粉砕した後に成型して任意の形状にする。その後、この成型体を不活性ガス雰囲気中で所定の昇温速度で昇温して所定温度に所定時間保持して一次焼成する。次に、このように一次焼成された成型体を粉砕し、さらに硫化マグネシウムと硫黄を所定量加えて混合粉砕した後に再度成型して任意の形状にする。この成型体を、不活性ガス雰囲気中で所定の昇温速度で昇温して所定温度に所定時間保持して二次焼成するという方法である。

【0021】蛍光体製造用原材料への硫黄粉末の添加量は、原材料全体に対して少なくとも4重量%が好ましい。4重量%未満では焼成中に硫黄が蒸発してしまい、ZnS:Mn中に過剰に硫黄を固溶させることができないからである。

【0022】その後、この粉末を十分に混合・粉砕した後に成型し、ペレットにする。この成型圧力は、300kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。これは反応性を高めるためであり、それ未満の圧力では反応性が悪い。

【0023】次に、このペレットをアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成（一次焼成）する。この一次焼成の際の昇温速度は5-20℃/分の範囲が好ましい。昇温速度が5℃/分未満では反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであり、20℃/分を越えると装置への負荷が大きくなるためである。一次焼成の温度は900-1100℃で1-2時間保持することが好ましい。この温度及び時間範囲内で、ZnS:Mn中に過剰に硫黄を固溶させることが

できる。

【0024】このようにして焼成したペレットを再び粉碎し粉末にする。その後、硫化マグネシウムを任意の組成に調合し、さらに硫黄粉末を添加する。この時添加する硫黄の量は原材料全体に対して少なくとも1重量%が好ましい。1重量%未満では二次焼成中に硫黄が蒸発してしまい、酸化マグネシウムが生成してしまうからである。こうして調合した混合粉末を混合・粉碎して十分に混合し、得られた混合物を成型して任意の形状にする。この時の成型圧力も高い方が望ましく、 $300\text{ kgf/cm}^2$ 以上であることが望ましい。これも反応性を高めるためである。

【0025】次に、この成型体をアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成（二次焼成）する。この二次焼成の際の昇温速度は $5\text{--}20^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲が好ましい。昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 未満では反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであり、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ を越えると装置への負荷が大きいためである。二次焼成の温度は $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ で2-4時間保持することが好ましい。この温度及び時間範囲内で、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰に硫黄を固溶させると共に焼結密度を向上させることができる。

【0026】このように本発明の蛍光体材料の第2の製造方法では、2段階に分けて焼成を行なうことにより、硫化マグネシウムが酸化マグネシウムになることを抑制している。この酸化マグネシウムは硫化マグネシウムと違い著しく融点が高いため、一旦生成してしまうと、焼成温度である $1000^\circ\text{C}$ 付近においても酸化マグネシウムとして安定に存在できる。このような高融点化合物が含まれている蒸着用ペレットを蒸着源として使用した場合、その高融点化合物だけが蒸発せずに残ってしまい、濃縮されて粗大化して行く。この粗大粒子がプラズマまたは電子ビームによりはじき飛ばされて、膜中に取り込まれた時には蒸着異常の原因となり、ひいてはELパネルの配線の不良を引き起こすという問題がある。また、調合した硫化マグネシウムの一部が、母相に取り込まれず酸化マグネシウムになってしまうことにより、組成の制御が難しいという問題もある。このようなことから、硫化マグネシウムが酸化されないようにすることが必要である。

【0027】硫化マグネシウムが酸化されるかどうかは、焼成雰囲気中の酸素分圧の大きさに依存するが、酸化マグネシウムは非常に安定な化合物であるため、アルゴン雰囲気中でも酸素が微量存在する場合には容易に酸化反応がおこる。そこで、より酸素分圧を低くするために、硫黄と酸素の平衡状態を利用することによって、より低酸素分圧の条件をつくる。しかしながら、ただ単純に硫黄粉末を混合し、硫黄分圧を高めただけでは効果はほとんど見られない。これは硫黄の沸点が焼成温度と比べて著しく低いからであり、焼成温度に到達した頃には

硫黄がほとんど蒸発してなくなってしまい、低酸素分圧を維持できず、その結果、硫化マグネシウムの酸化が起こるからである。

【0028】そこで本発明では2段階に分けて焼成を行なうことにより、酸化を防止するものである。まず、硫化亜鉛と硫化マンガンに反応させて一度 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ を作り、この $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰の硫黄を固溶させておく。 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ は硫黄を固溶しやすく簡単に硫黄過剰のものが得られる。この硫黄過剰 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ を用い、これに硫化マグネシウムを混合し、再びアルゴン雰囲気中で焼成を行なう。すると混合する硫黄粉末が蒸発してしまったとしても、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中に過剰に固溶している硫黄は高温でも徐々にしか蒸発しないため、焼成温度のような高温でも硫黄分圧が高い状態が局部的に保たれ、それに応じて酸素分圧を低く維持できる。このことから、硫化マグネシウムは酸化されることなく $\text{ZnS}:\text{Mn}$ との固相反応がおこり、マグネシウムが母相に固溶することができる。硫化マグネシウムを添加して焼成する際に、さらに硫黄粉末を添加するのは、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 中へ過剰に硫黄を固溶させることを完全に行なうためである。

【0029】こうして焼成して得られたペレットは、硫黄添加による効果によって密度が向上する。これは、昇温段階で硫黄の液化状態を経るので、原料粒子同士が表面張力により、より密着することによって反応性が向上するためである。本発明の製造方法によれば、相対密度で70%以上の焼結体を得られる。この蒸着用ペレットを用いて成膜を行なったところ、均質な膜が得られた。これは、密度が高い蒸着用ペレットの場合、蒸着の際の熱の伝わり方が均一となり、良好に蒸発するためであると考えられる。一方、密度が70%未満の蒸着用ペレットは、均質な膜ができにくく、更に蒸着時に蒸着用ペレット自身が熱衝撃によって割れてしまうという問題も生じた。更に、この蒸着用ペレットを使用して成膜したところ輝度の高い膜が得られた。これは2段階に分けて焼成を行なうことによって、Mnがよく拡散し、Mn原子の分散性が高くなり輝度が向上すると考えられる。

【0030】本発明の製造方法は、焼成を2段階にわけ行なうことにより、硫化マグネシウムは酸化されることなく固溶し、非常に簡単に生産性の点においても良好である。また、硫黄添加による液相焼結により密度が向上し、さらにマンガンの拡散性も良くなっていることから蒸着用ペレットとしての特性も向上する。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例1

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を5、10、20、30、40mol%になるようにそれぞれ添加し、さらに

硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$  でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中 $1050^\circ\text{C}$ で2時間焼結させ、それぞれ密度 $2.5\text{ g/cm}^3$ の焼結体を得た。

【0032】これらの組成を下記に示す。

- (1) 5モル% :  $\text{ZnO} \cdot 95\text{MgO} \cdot 05\text{S} : \text{Mn}$   
 (2) 10モル% :  $\text{ZnO} \cdot 90\text{MgO} \cdot 10\text{S} : \text{Mn}$   
 (3) 20モル% :  $\text{ZnO} \cdot 80\text{MgO} \cdot 20\text{S} : \text{Mn}$   
 (4) 30モル% :  $\text{ZnO} \cdot 70\text{MgO} \cdot 30\text{S} : \text{Mn}$   
 (5) 40モル% :  $\text{ZnO} \cdot 68\text{MgO} \cdot 32\text{S} : \text{Mn} + \text{MgS}$

#### 実施例2

酸化亜鉛と酸化マグネシウムを10mol%になるよう

にそれぞれ添加し、さらに酸化マンガンを試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$  でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中 $1050^\circ\text{C}$ で2時間焼結させ、密度 $2.5\text{ g/cm}^3$ の焼結体を得た。この焼結体の組成は $\text{ZnO} \cdot 90\text{MgO} \cdot 10\text{S} : \text{Mn}$ であった。

#### 【0033】比較例1

硫化亜鉛に硫化マンガンを試料全体の0.15at%になるように加え、混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$  でプレス成型した後、硫化水素雰囲気中 $1050^\circ\text{C}$ で2時間焼結させ、密度 $2.5\text{ g/cm}^3$ の焼結体を得た。この焼結体の組成は $\text{ZnS} : \text{Mn}$ であった。

【0034】実施例1～2および比較例1で作製した蛍光体材料のX線回折分析を行ない、また紫外線励起による発光スペクトルのピーク波長を調べた。発光スペクトルの結果を表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

実施例・比較例	実 施 例 1					実施例2	比較例1
添加Mgの量 (mol%)	5	10	20	30	40	10	0
発光スペクトル のピーク波長 (nm)	580	578	575	572	570	578	585

実施例1に示した方法によって合成した焼結体の発光スペクトルの一例( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} : \text{Mn}$ において、 $x=0.1$ )を図1に示す。

【0036】この例でのピーク波長は578nmであった。また、この焼結体のX線回折のチャート図を図2に示す。得られたピークは、ZnS高温型構造であるウルツ型構造であった。またこの焼結体は、不純物のピークは全くみられず、均一な単相ができていた。

【0037】実施例1の $x=0.3$ と0.4のX線回折のチャート図を比較したものを図3に示す。 $x=0.3$ のピークは、図2と同様にZnSのウルツ型構造であった。しかしながら、 $x=0.4$ のピークはウルツ型構造のピークに加えて、MgSのピークがみられ、この焼結体は混合物であった。この焼結体の分析の結果、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} : \text{Mn}$ は $x=0.32$ である $\text{ZnO} \cdot 68\text{MgO} \cdot 32\text{S} : \text{Mn}$ であった。このことから、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} : \text{Mn}$ の固溶限は、常圧では $x=0.32$ であり、0.32よりも多いものは作れないことが分った。

【0038】比較例1に示した方法によって合成した焼結体( $\text{ZnS} : \text{Mn}$ )の発光スペクトルのピーク波長は585nmであった。(表1参照)。実施例1と比較例1で得られた焼結体のピーク波長と混合したマグネシウム量との関係を図4に示す。マグネシウム徐々に入れていくことによって、ピーク波長が変化することが分った。このことからマグネシウムの組成に伴って、発光が

赤橙色から黄色まで任意に変えた焼結体を作ることが可能である。

【0039】実施例2に示した方法によって合成した焼結体のピーク波長と実施例1( $x=0.1$ )のピーク波長とを比較する(表1参照)。また両者のX線回折チャート図を図5に示す。両者のピーク波長は578nmで同じであり、また、X線回折ピークも全く同じであった。このことから、原料で使う化合物は硫化物を使わなくても可能であることが分かった。

#### 【0040】実験例

実施例1によって得られた蒸着用材料(焼結体)と特開平8-31571号公報に記載の $\text{ZnS} : \text{Mn}$ とMgSの混合による蒸着用材料との経時における重量変化を測定した。結果を図6に示す。

【0041】図6の結果から、本発明の蒸着用材料の方が経時における重量変化が少なく化学的に安定であることが判る。

#### 【0042】実施例3

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を0.15at%になるように加え、さらに硫黄粉末(市販品、純度99.999%)を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$  でプレス成型した。次に、その成型体を昇温速度 $10^\circ\text{C/min}$ で $1050^\circ\text{C}$ にし、アルゴン雰囲気中で2時間焼成した。その後、この成型体を粉碎し、再び粉末状にした。

この粉末に、硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%になるように加え、さらに硫黄粉末を全体の量に対して1wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$ でプレス成型した。この成型体を昇温速度 $10^\circ\text{C/min}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度71%の焼結体を得た。

【0043】このようにして得られた焼結体の組成は、 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{S}:\text{Mn}$ （Mnは0.15at%）であった。

#### 【0044】比較例2

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%、硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.15at%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$ でプレス成型した。その成型体を、昇温速度 $10^\circ\text{C/min}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度70%の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の組成は、 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{S}:\text{Mn}$ （Mnは0.15at%）+MgOであった。

【0045】このように実施例3と比較例2で得られた焼結体のX線回折チャート図を比較して図7に示した。実施例3はZnSの高温構造であるウルツ型構造を示し、その他の不純物ピークはみられなかった。比較例2の方にはそれに加えてMgOの不純物ピークが見られた。これは硫化マグネシウムの一部が酸化されて酸化マグネシウムになったと考えられる。分析の結果、 $\text{ZnMgS}:\text{Mn}$ 中に存在しているマグネシウムの量は6mol%であった。

#### 【0046】比較例3

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.15at%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対し4wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$ でプレス成型した。その成型体を昇温速度 $3^\circ\text{C/min}$ で $1050^\circ\text{C}$ にし、アルゴン雰囲気中で2時間焼成した。その後、この成型体を粉碎し、再び粉末状にした。この粉末に、硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を10mol%になるように加え、更に硫黄粉末を全体の量に対して1wt%になるように添加した。その粉末を混合粉碎し、 $300\text{ kg/cm}^2$ でプレス成型した。この成型体を昇温速度 $3^\circ\text{C/min}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気中で4時間焼成し、相対密度70%の焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の組成は、 $\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{S}:\text{Mn}$ （Mnは0.15at%）+MgOであった。

【0047】このように実施例3と比較例3で得られた焼結体のX線回折チャート図を比較して図8に示した。上記の通り実施例3にはMgOのピークがみられないが、比較例3には若干のピークが見られた。分析の結果、 $\text{ZnMgS}:\text{Mn}$ 中に存在しているマグネシウムの量は8mol%であった。次に、実施例3と比較例3で得られた焼結体の紫外線励起による発光スペクトルを比較して図9に示した。比較例3の500nm付近に発光ピーク以外のピークが見られるが、実施例3ではそのようなピークはみられない。このピークは硫黄欠陥がつくる色中心であると考えられる。これは、昇温速度が遅いため、反応が始まる前に大部分の硫黄粉末が蒸発してしまい、硫黄欠陥が生じるためであると考えられる。このような、欠陥によるピークはない方が蒸着用ペレットとして望ましいため、本発明では昇温速度を $5\text{--}20^\circ\text{C/分}$ とできるだけ速くしている。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明によって得られた蛍光体材料は、経時変化が少なく、化学的、物理的に安定で、得られる蒸着膜は不純物が少なく、蒸着膜の膜組成が均質なものが得られ、著しい発光輝度の低下は起こさず赤橙色から黄色までの任意の発光色に変えることが可能である。また本発明の蛍光体材料の製造方法は、焼成を2段階に分けて行なうことにより、硫化マグネシウムは酸化することなく固溶し、非常に簡単に生産性の点においても良好である。また、硫黄添加による液相焼結により密度が向上し、さらにマンガンの拡散性も良くなっていることから蒸着用ペレットとしての特性も向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の中のマグネシウムを10mol%入れた $x=0.1$ の焼結体の発光スペクトルを示すグラフ。

【図2】 実施例1の中のマグネシウムを10mol%入れた $x=0.1$ のもののX線回折チャート図。

【図3】 実施例1において、マグネシウムを30mol%、40mol%添加した焼結体のそれぞれのX線回折チャート図。

【図4】 実施例1と比較例1のピーク波長とマグネシウム量の関係を示すグラフ。

【図5】 実施例1と実施例2のX線回折チャート図。

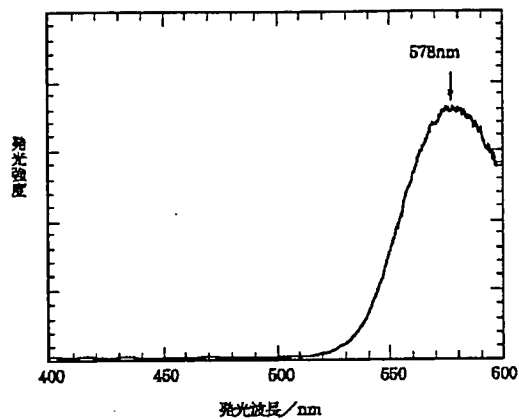
【図6】 各蒸着用材料の経時における重量変化を示すグラフ。

【図7】 実施例3と比較例2の焼結体のX線回折チャート図。

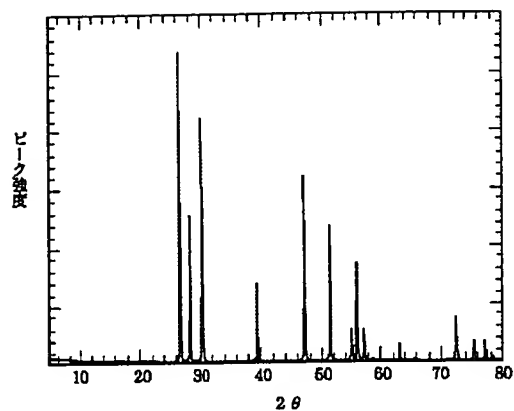
【図8】 実施例3と比較例3の焼結体のX線回折チャート図。

【図9】 実施例3と比較例3の焼結体の発光スペクトルを示すグラフ。

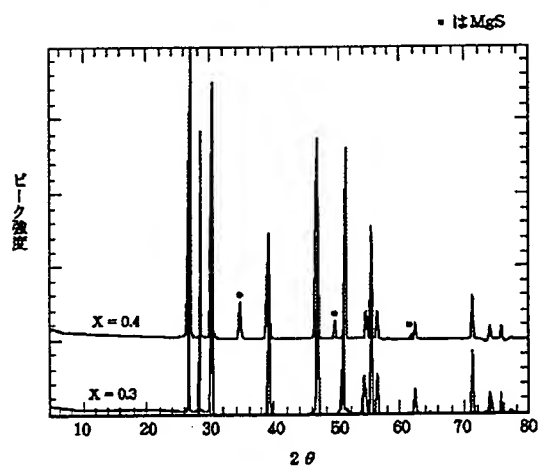
【図1】



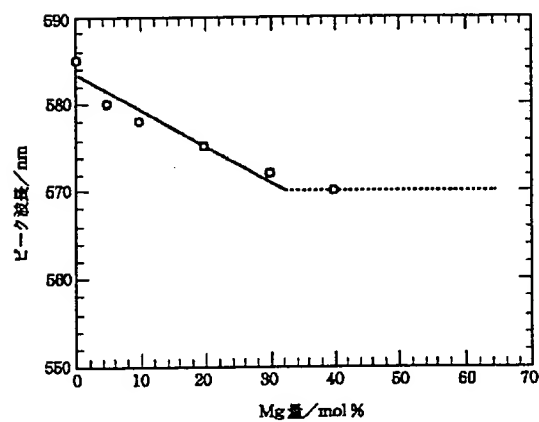
【図2】



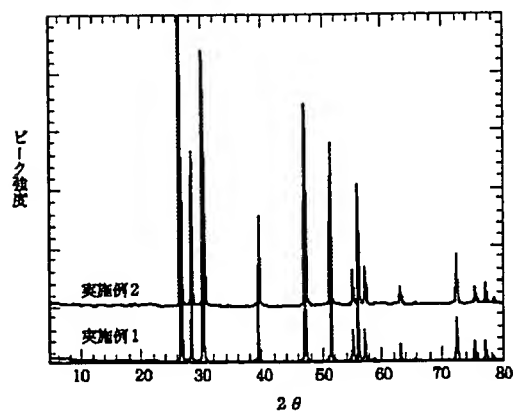
【図3】



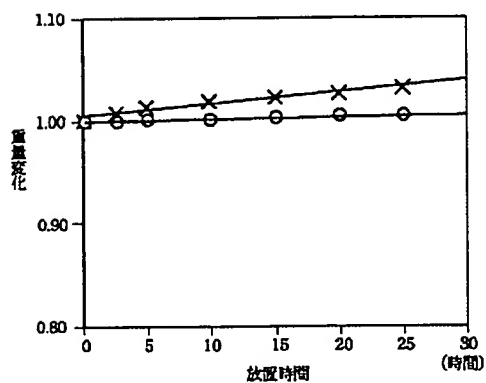
【図4】



【図5】



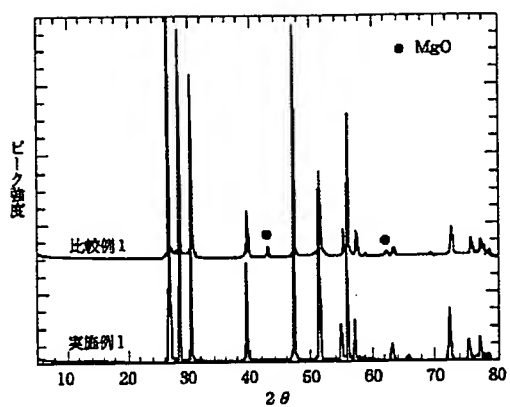
【図6】



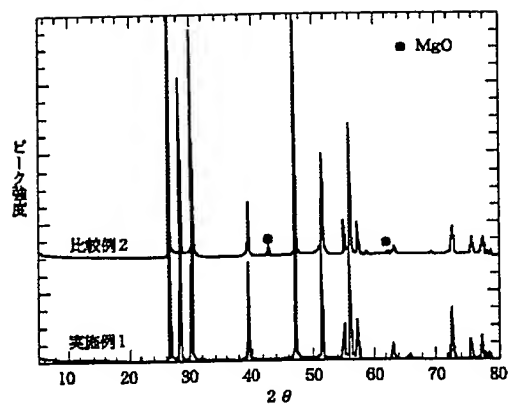
○: 本発明による蒸着材料

×: ZnS:Mn + MgS 混合による蒸着材料

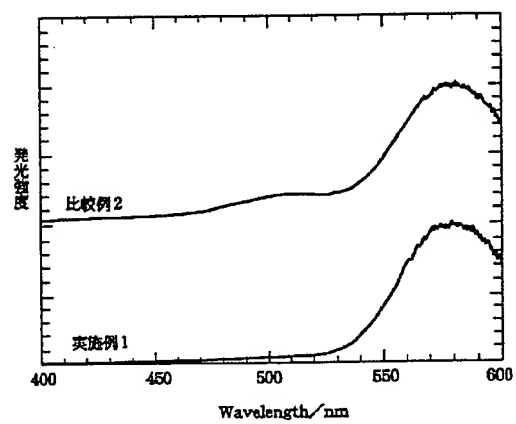
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 智  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ  
ーブ株式会社内

(72)発明者 梶川 不二雄  
大阪府東大阪市楠根1-8-27株式会社三  
容真空工業内



(43) Publication Date: August 21, 1998

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	Identification Symbol	F 1	
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	
C 09 K 11/00		C 09 K 11/00	
			11/56
H 05 B 33/10		H 05 B 33/10	F

Request for Examination: Examination not requested Number of Claims: 5 FD (8 pages total)

(21) Application Number	TOKUGANHEI 9-39779	(71) Applicant	000005049 Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
(22) Application Date	February 10, 1997	(72) Inventor:	Isamu Yashima c/o General Research Institute of Mitsui Metal Mining Co., Ltd. (Mitsui Kinzoku Kogyo K.K.) 1333-2 Oaza-haraichi Ageo-shi, Saitama-ken
The announcement was made at "The 8 <sup>th</sup> International Forum concerning the Electro Luminescence" August 13 to 15, 1996. (Item 1, Article 30 of the Patent Act)		(72) Inventor:	Akiyoshi Mikami c/o Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
		(72) Inventor:	Mikihiro Noma c/o Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
		(74) Attorney:	Patent attorney Tatsuo Ito (and another one) Continued on last page

(54)  
[Name of invention] Phosphor material and the manufacturing method

(57)

[Summary]

[Subject]

It is to provide the phosphor material, which shall have a homogeneous composition of the obtained deposition film which is chemically and physically stable which shall create only a small age-based change, which shall have optional emission colors from red-orange to yellow, and also to provide the manufacturing method of such phosphor material.

[Solving method]

[Ka-1]

Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S : zMn

(0.05 ≤ x ≤ 0.32, 0 &lt; z &lt; 0.01)

It is a phosphor material, which is indicated in the above formula in which the Mn makes the main emission.

[Range of the patent claim]

[Claim 1]

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} : z\text{Mn}$

$(0.05 \leq x \leq 0.32, 0 < z < 0.01)$

It is a phosphor material, which is indicated in the above formula which the main emission is made by the Mn.

[Claim 2]

It is a target or a pellet for deposition that shall have the composition said in Claim 1.

[Claim 3]

It is a phosphor material for illumination, paint and printing, which shall have the composition said in Claim 1.

[Claim 4]

It is a manufacturing method of the phosphor material which is fired at a hydrogen sulfate atmosphere after mixing each powder of a zinc compound, magnesium compound and manganese compound.

[Claim 5]

It is a manufacturing method of the phosphor material which is to mix and crush zinc sulfate, manganese sulfate and sulfur, then such mixture shall be molded, and the primary firing for 1 to 2 hours at 900 to 1100 °C by speeding the temperature up at 5 to 20 °C / min. in the inert gas atmosphere shall be applied, then such mold shall be crushed and magnesium sulfate and sulfur will be added, then shall they should be mixed and crushed, then such mixture shall be molded, and the second firing for 2 to 4 hours at 1000 to 1200 °C by speeding the temperature up at 5 to 20 °C / min. in the inert gas atmosphere shall be applied.

[Detailed explanations of the invention]

[0001]

[Technical field, which this invention is belonging]

This invention is concerning the phosphor material which shall emit by applying heat, light, electron beam, X-ray and electric field and the manufacturing method of such phosphor material, especially concerning such phosphor material which is used for a deposition target and pellet of the thin film EL and the manufacturing method of such phosphor material.

[0002]

[Existing technique]

Currently, the sulfuric phosphor, which manganese is doped to the zinc sulfate ( $\text{ZnS} : \text{Mn}$ ), which is made by

the slow electron beam and the ultraviolet excitation, is widely used as a phosphor for a thin film EL.

[0003]

However, although the  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  has a high emission luminance, the emission color is red-orange, and the kind of color that can be displayed is limited. Also, even if a color filter is used to expand the range of colors, the emission luminance shall dramatically decrease.

[0004]

For example, concerning the TOKUKAIHEI 8-31571 public patent report, an EL display panel which shall use  $\text{Zn MgS} : \text{Mn}$  that is a yellow phosphor as an emission layer, and a color filter which is used in order to expand the range of colors, is reported. Also, as to the implementation example of the said patent report, concerning the evaporation source, it uses a formed material which is made by a simple physical mixture of  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  powder and  $\text{MgS}$  powder which is fundamentally different from the sintered body that is the form style of this invention, and because the evaporation pressure between  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  and  $\text{MgS}$  at the temperature when performing deposition is different, the composition of the pellet shall change when time goes while performing deposition which may not be able to perform such deposition with a stable composition.

[0005]

Also, the chemically and the physically stable quality with not much age-based change shall be required in the pellet for deposition, however, if the formed material is made by a simple physical mixture of the  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  powder and the  $\text{MgS}$  powder, it is chemically unstable and there is a possibility of not being able to maintain the stable condition of the pellet for deposition. Further, because the  $\text{MgS}$  generates  $\text{Mg S O}_4$  by absorbing oxygen and releases the oxygen when deposition is performed, the method has a tendency of not being able to generate a film with a high purity.

[0006]

Also, as to the manufacturing method of the phosphor material, for example, the TOKUKOUHEI 5-17170 public patent report is showing the method to create a pellet for deposition at the inert gas atmosphere at least using one of magnesium chloride, hydroxide or nitrate. However, this manufacturing method shall not complete sulfuration, which creates a sulfur defect easily on the film that is formed by the pellet for deposition, and there is a problem that the luminance of the thin film EL phosphor shall decrease. Also, this manufacturing method uses the chloride of each metal as a flux in order to improve the density, however, the

chloride such as halogen has a tendency to create a color center when making a thin film EL which shall make the color purity extremely low.

[0007]

Also, the TOKUKAISHO 58-208135 public patent report concerning the method of how to create a deposition target at the inert gas atmosphere by adding at least one of magnesium chloride, hydroxide or nitrate. However, this manufacturing method which is shown in the said patent report shall have the same problem as the abovementioned KOKUKOUHEI 5-17170.

[0008]

Further, as to the TOKUKAISHO 63-995, such method of using one of MgS, CaS, SrS or BaS and : ZnS to create a pellet for deposition is shown. However, this pellet for deposition is made by simply firming the physical mixture of MgS, CaS, SrS or BaS with ZnS. Such powder mixture is not able to create a stable composition, because of the ZnS and MgS, CaS SrS or BaS, which shall have a different evaporation pressure, so that depending on the temperature of when deposition is performed, the change of the pellet composition occurs with time, and then the stable composition can not be created. Also, although the chemically and physically stable quality with less age-based changes, and easy handling are required for the pellet for deposition, simple physical mixture with MgS, CaS, SrS or BaS shall make the pellet chemically unstable and it would be difficult to maintain the stable condition.

[0009]

This invention is made in order to improve such abovementioned existing technique, and the purpose of the invention is to provide the phosphor material which shall have a homogeneous composition of the obtained deposition film which is chemically and physically stable which shall create only a small age-based change, and also have optional emission colors from red-orange to yellow, and also to provide the manufacturing method of such phosphor material.

[0010]

[The method of how to solve the problem]

Therefore, this invention is indicated as follows:

[0011]

[Ka-2]

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} : z\text{Mn}$

$(0.05 \leq x \leq 0.32, 0 < z < 0.01)$

It is a phosphor material, which is indicated in the above formula in which the Mn makes the main emission.

[0012]

It is a primary manufacturing method of the phosphor material which is fired at a hydrogen sulfate atmosphere after mixing each powder of a zinc compound, magnesium compound and manganese compound.

[0013]

It is a secondary manufacturing method of the phosphor material which is to mix and crush zinc sulfate, manganese sulfate and sulfur, then such mixture shall be molded, and the primary firing for 1 to 2 hours at 900 to 1100 °C by speeding the temperature up at 5 to 20 °C / min. in the inert gas atmosphere shall be applied, then such mold shall be crushed and shall magnesium sulfate and sulfur will be added, then mixed and crushed, then such mixture shall be molded, and the second firing for 2 to 4 hours at 1000 to 1200 °C by speeding the temperature up at 5 to 20 °C / min. in the inert gas atmosphere shall be applied.

[0014]

[Implementation method of the invention]

The phosphor material of this invention features the change of the emission color by substituting the Zn of the ZnS : Mn which is a red-orange phosphor with the suitable amount of Mg. Also, the light color can be changed voluntarily between red-orange and yellow by changing the amount of Mg which means to change the value of x. Further, because this method shall not require the color filter, a dramatic decrease of the emission luminance shall not occur.

[0015]

The primary manufacturing method of the phosphor material of the invention features the use of the solidus reaction method using the powder mixture as the raw material.

[0016]

In detail, each powder of the zinc sulfate, the magnesium sulfate and the manganese sulfate shall be mixed as a voluntary composition, and they shall be molded to make a voluntary shape. After that, this molded material shall be fired within the hydrogen sulfate atmosphere. This molding pressure shall preferably be at least 300 kgf / cm<sup>2</sup>. This is in order to make the reaction ability higher, and if the pressure is less than the said amount, the reaction ability is not sufficient. Also, the speed, in which to bring the temperature up, is not limited. The firing temperature shall be 1000 to 1200 °C which shall preferably be maintained for 2 to 4 hours.

[0017]

The abovementioned manufacturing method shall use sulfate as a raw material, however, it is possible to use other compounds such as oxide, etc. which shall obtain the same result. This is probably because the oxide is changing to sulfide by sulfurating when firing is performed.

[0018]

According to the phosphor material of this invention,  $x$  is  $0.05 \leq x \leq 0.32$ , and  $z$  is  $0 < z < 0.01$ . The reason the  $x$  value is more than 0.05 is to change the emission colors. If the number is smaller than this, the emission color shall not change which would be same as the red-orange color of  $\text{ZnS} : \text{Mn}$ , and the additional effect shall not appear. The reason for making it less than 0.32 is because the ordinary pressure shall not be able to obtain an even shape. Furthermore, even if the  $x$  value increases, it shall not create an even shape, but it shall become a mixture of  $\text{Zn} 0.68 \text{ Mg} 0.32 \text{ S} : \text{Mn}$  and  $\text{MgS}$  which shall not be able to obtain the composition that is desired to have. Also, the reason that the  $z$  value is made more than 0, it is because in order for Mn to emit, there must be an emission source. Also, the reason that the number is less than 0.01 is because even if a higher amount is used, it would create a concentration quenching which makes the emission luminance low.

[0019]

Such phosphor material, which shall be made by these manufacturing methods, shall have good processing power due to the ability to obtain a voluntary shape by molding before firing. Also, because the solid reaction of the powder material is used which makes the productivity quite high, and only by changing the ratio of the raw powder, will the composition be easily controlled. As mentioned, this invention shall have an extremely large effect on the productivity, and also the manufacturing method is easy.

[0020]

Also, the secondary manufacturing method of the phosphor material of the invention is to add sulfur powder to the phosphor manufacturing raw material within the inert gas atmosphere, and then to perform firing by dividing into 2 stages. Therefore, zinc sulfate, manganese sulfate and sulfur is mixed by the designated composition, and a voluntary shape shall be created by molding after crushing. After that, by speeding the temperature up to the designated heating speed, the primary firing shall be performed maintaining the temperature for the designated time. Next, such mold shall be crushed after applying the primary firing, and then after the designated amount of the magnesium sulfate and the sulfur is mixed and then crushed, it shall be molded again to make a voluntary

shape. After that, by speeding the temperature up to the designated heating speed, the secondary firing shall be performed maintaining the temperature for the designated time.

[0021]

Addition amounts of the sulfur powder to the phosphor manufacturing raw material shall preferably at least 4 weight % of the total amount. If it is less than 4 weight %, the sulfur shall evaporate during firing, so that the sulfur shall not dissolve into a solid material excessively within  $\text{ZnS} : \text{Mn}$ .

[0022]

After performing the above, after mixing and crushing the powder sufficiently, it shall be molded to make a pellet. The molding pressure shall preferably be more than  $300 \text{ kgf/cm}^2$ . This is in order to make the reaction ability higher, and if the pressure is less than the said amount, the reaction ability is not sufficient.

[0023]

Next, the pellet shall be fired (the primary firing) within the inert gas atmosphere such as using argon. The heating speed for the primary firing is preferably  $5 - 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . If the speed is less than  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , almost all sulfur powder shall evaporate before the reaction starts which shall create a sulfur defect, and if it's more than  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , the loads against the device shall become large. The preferred temperature of the primary firing is  $900$  to  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  and shall maintain for 2 hours. It shall solid dissolve sulfur excessively in the  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  by this range of temperature and the time.

[0024]

The fired pellet shall be crushed into powder again. After that, magnesium sulfate is added to the composition and then sulfur powder shall be added. Additional amounts of the sulfur powder to the phosphor manufacturing raw material shall preferably be at least 1 weight % against the total amount. If it is less than 1 weight %, the sulfur shall evaporate during firing, and generates magnesium oxide. Such mixture powder shall be crushed and mixed well, and a voluntary shape shall be created by molding. The molding pressure shall preferably be high which shall be at least  $300 \text{ kgf/cm}^2$ . This is also in order to make the reaction ability high.

[0025]

Next, the mold shall be fired (the secondary firing) within the inert gas atmosphere such as using argon. The heating speed for the secondary firing is preferably  $5 - 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . If the speed is less than  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , almost all sulfur powder shall evaporate before the reaction starts which shall create a sulfur defect, and if it's more

than 20 °C, the loads against the device shall become large. The preferred temperature of the secondary firing is 1000 to 1200 °C and shall maintain for 2 to 4 hours. It shall solid dissolve sulfur excessively in the ZnS : Mn by this range of temperature and the time, and also sintered density shall be improved as well.

[0026]

The secondary manufacturing method of the phosphor material of the invention shall control the magnesium sulfate becoming the magnesium oxide by applying firing in 2 steps. This magnesium has an extremely high melting point compared to the magnesium sulfate, once it is generated, even if it is placed near 1000 °C atmosphere, it shall remain stable as a magnesium oxide. When using a pellet with such a high melting point, such a compound with a high melting point shall only remain without evaporating, and it shall be concentrated and increasing the size. Then such a large size grain shall be flicked out by the electron beam or plasma, and when it enters into the film, it may create abnormal deposition which may create a wiring defect. It is very important to keep magnesium sulfate without oxidizing.

[0027]

The oxidizing of magnesium sulfate is depending on the size of oxygen potential division within the firing atmosphere, and because the magnesium oxide is a very stable compound, it is a very easy to create an oxidizing reaction when very small quantity of oxygen exists even within the argon atmosphere. Therefore, in order to make the oxygen potential division low, balancing the sulfur and oxygen, the conditions of low oxygen potential division shall be made. However, it shall have almost no effect when simply mixing the sulfur powder to make sulfur potential division high. This is because the boiling point of the sulfur is extremely low compared to the firing temperature, and by the time it reaches the firing temperature level, almost all sulfur shall be evaporated which creates a problem to maintain the low oxygen potential division, and as a result, magnesium sulfate shall start oxidizing.

[0028]

In this invention, by performing the firing in 2 stages, it prevents oxidizing. Firstly, the zinc sulfate and manganese sulfate shall react to create ZnS : Mn, and exceeding sulfur shall be solid dissolved into the ZnS : Mn. The ZnS : Mn is easy to make sulfur solid dissolved excessively. Using this ZnS : Mn, after mixing magnesium sulfate, firing shall be applied again in the argon atmosphere. Then even if the sulfur powder is evaporated, because the ones in the ZnS : Mn shall only be gradually evaporated, even in a high temperature atmosphere, there would be some parts

where sulfur potential division shall be maintained which corresponds to the maintaining of the low oxygen potential division. By this, magnesium sulfate shall have a solidus reaction without oxidizing which makes magnesium to solid dissolve into the main material. The reason sulfur powder is added when firing is because of performing such solid dissolving of excessive sulfur completely.

[0029]

The pellet, which is obtained by the abovementioned method, shall improve the density by the effect of adding the sulfur. From the manufacturing method of the invention, at least 70% of the sintered body shall be obtained by the relative density. When forming using the pellet for deposition, films with even quality shall be obtained. This is because when using a high density pellet for deposition, the heat transfer will occur even when performing deposition which makes the evaporation effective. However, the pellet with less than the density of 70% shall not be able to make a film with an even quality so easily, and also, cracking occurs when performing deposition by a heat impulse. When forming using such pellet for deposition, films with high luminance shall be obtained. This is because when firing is divided into 2 steps, the Mn element shall be well spread which makes the luminance high.

[0030]

The manufacturing method of this invention entails the firing divided into 2 steps, and the magnesium sulfate shall solid dissolve without oxidizing which is very simple as a method, and also shall have high productivity. Also, the density is improved by the liquid sintering from adding the sulfur, and the characteristics of the pellet for deposition shall also be improved.

[0031]

Herebelow, the invention shall be explained in accordance with the implementation examples in detail.

#### Implementation example 1

The magnesium (on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfate (on the market, purity 99.9%) to make 5, 10, 20, 30 and 40 mol%, then manganese sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to make 0.15 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup> which are then sintered in the hydrogen sulfate atmosphere of 1050 °C for 2 hours, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / m<sup>3</sup>.

[0032]

These compositions are shown below.

- (1) 5 mol% : Zn 0.95 Mg 0.5 S : Mn
- (2) 10 mol% : Zn 0.90 Mg 0.10 S : Mn
- (3) 20 mol% : Zn 0.80 Mg 0.20 S : Mn
- (4) mol% : Zn 0.70 Mg 0.30 S : Mn
- (5) mol% : Zn 0.68 Mg 0.32 S : Mn + MgS

#### Implementation example 2

The zinc sulfate and the magnesium oxide are added to make the value 10 mol%, then manganese oxide is added to make 0.15 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup> which are then sintered in the hydrogen sulfate atmosphere of 1050 °C for 2 hours, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / m<sup>3</sup>. The composition of the sintered body is Zn 0.90 Mg 0.10 S : Mn.

[0035]

[Table 1]

Implementation & comparative examples	Implementation examples 1					Implementation example 2	Comparative example 1
Amount of Mg added (mol%)	5	10	20	30	40	10	0
Peak wavelength of the emission spectrum (nm)	580	578	575	572	570	578	585

One example (Zn 1 - x Mg x S : Mn, x = 0.1) of the emission spectrum of compounded sintered body using the method which is indicated in implementation 1 shall be shown in Figure 1.

[0036]

The peak wavelength of the example was 578 nm. Also, the chart diagram of the X-ray diffraction of the sintered body shall be shown in Figure 2. The obtained peak is the Lutz style structure which is a ZnS high temperature style structure. Also, there was no peak of the impurities in this sintered body, and the single shape was evenly created.

[0037]

The comparison of X-ray diffraction of when x = 0.3 and 0.4 of the implementation example 1 is shown in Figure 3. The peak of when x = 0.3 was also the Lutz style structure of ZnS. However, the peak of when x = 0.4 was beside the Lutz peak, and there was another peak of MgS, and this sintered body was a mixture. From the result of sintered body analysis, Zn 1 - x Mg x S : Mn is x = 0.32, Zn 0.68 Mg 0.32 S : Mn. By this, the solid solution limit of Zn 1 - x Mg x S : Mn was x

[0033]

Comparative example 1

The manganese sulfate is added to the zinc sulfate to make 0.15 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup> which are then sintered in the hydrogen sulfate atmosphere of 1050 °C for 2 hours, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / m<sup>3</sup>. The composition of the sintered body is ZnS : Mn.

[0034]

The X-ray diffraction analysis shall be made for the phosphor material which is created at the implementation example 1 and 2, and the comparative example 1, and measured the peak wavelength of the emission spectrum by the ultraviolet excitation. The result of the emission spectrum is shown in Table 1.

0.32 at the normal pressure, and it is understood that it is impossible to create anything more than 0.32.

[0038]

The peak wavelength of the emission spectrum of composed sintered body (ZnS :Mn), which is composed following the method of the comparative example 1, was 585 nm (see Table 1). The relation between the peak wavelength of the implementation examples 1 and the comparative example 1 and mixed magnesium is shown in Figure 4. When adding magnesium gradually, the peak wavelength changes. By using this fact, it is possible to create a sintered body which the emission color is changed voluntarily from the red-orange color to the yellow color.

[0039]

The peak wavelength of the sintered body which is composed by the method which is shown in implementation example 2 ( x = 0.1) and the peak wavelength are compared (Table 1). Also, the X-ray diffraction chart for both shall be shown in Figure 5. The peak wavelength of both was 578 nm, and also the X-ray diffraction peak was completely the same. From this result, it is found that the compound which is used as the raw material shall not require sulfuric material.

[0040]

Test example

The age-based weight changes of the deposition material (sintered body) which is obtained by the implementation example 1 and the deposition material which is made by the mixture of Zn S : Mn and MgS which is mentioned in the HEI 8-31571 public patent report are measured. The result is shown in Figure 6.

[0041]

From the result of Figure 6, it is clearly seen that the deposition material of this invention is chemically stable and has less age- based changes in the weight.

[0042]

Implementation example 3

The manganese sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfate (on the market, purity 99.9%) to make 0.15 at% against the total trial material, then sulfur powder ( on the market, purity 99.9999%) is added to 4wt% of the total amount. And the powder is mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup>. Next, it was heated up at the speed of 10 °C / min to obtain the temperature of 1050 °C, then fired in the argon atmosphere for 2 hours. After that, the mold was crushed and made into powder again. The magnesium sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to the powder to make it 10 mol%, then sulfur powder is added to 1wt% of the total amount. And the powder is mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup>. Next, it was heated up at the speed of 10 °C / min to obtain the temperature of 1100 °C, then fired in the argon atmosphere for 4 hours. After that, the sintered body of the relative density of 71% shall be made.

[0043]

The composition of the sintered body which is obtained as stated was Zn 0.90 Mg 0.10 S : Mn (Mn is 0.15 at%).

[0044]

Comparative example 2

The magnesium sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfate (on the market, purity 99.9%) to make 10 mol%, manganese sulfate (on the market, 99.9%) is added to make 0.15 at%, then sulfur powder is added to 4wt% of the total amount. And the powder is mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup>. Next, it was heated up at the speed of 10 °C / min to obtain the temperature of 1100 °C, then fired in the argon atmosphere for 4 hours. After that, the sintered body of the relative density of 70% shall be made. The composition of the sintered body was Zn 0.94Mg 0.06 S : Mn (Mn is 0.15 at%) + MgO.

[0045]

The X-ray diffraction chart diagram of the sintered body which is obtained from the implementation example 3 and the comparative example 2 is shown in Figure 7. The implementation example 3 indicates a Lutz style structure which is a high temperature structure. There were no other impurity peaks. The comparative example 2 shows the impurities peak of MgO. This is probably because part of the magnesium sulfate became a magnesium oxide by oxidation. From the analysis, the amount of the magnesium in the Zn MgS : Mn is 6 mol%.

[0046]

Comparative example 3

Implementation example 3

The manganese sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfate (on the market, purity 99.9%) to make 0.15 at% against the total trial material, then sulfur powder is added to 4wt% of the total amount. And the powder is mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup>. Next, it was heated up at the speed of 3 °C / min to obtain the temperature of 1050 °C, then fired in the argon atmosphere for 2 hours. After that, the mold was crushed and made into powder again. The magnesium sulfate (on the market, purity 99.9%) is added to the powder to make it 10 mol%, then sulfur powder is added to 1wt% of the total amount. And the powder is mixed and crushed, and press-molded at 300 kg / cm<sup>2</sup>. Next, it was heated up at the speed of 3 °C / min to obtain the temperature of 1100 °C, then fired in the argon atmosphere for 4 hours. After that, the sintered body of the relative density of 70% shall be made. The composition of the sintered body was Zn 0.92Mg 0.08 S : Mn (Mn is 0.15 at%) + MgO.

[0047]

The X-ray diffraction chart diagram of the sintered body which is obtained from the implementation example 3 and the comparative example 3 is shown in Figure 8. As stated there was no peak of MgO in the implementation example 3, but this showed a peak. From the analysis result, the amount of magnesium in Zn MgS : Mn is 8 mol%. Next, the comparison of the emission spectrum by the ultraviolet excitation of sintered body which is obtained from the implementation example 3 and the comparative example 3 is shown in Figure 9. Although another peak besides the emission peak is recognized near 500 nm in the comparative example 3, there is no such peak in the implementation example 3. This peak is considered to be the color center which is created by the sulfur defect. The heating speed of this invention is 5 – 20 °C / min.

[0048]

The phosphor material which is obtained by the invention shall have less age-based changes, is chemically and physically stable, shall be deposition film with less impurities, the film composition of the deposition film evenly, and have the ability to change the emission colors from red-orange to yellow without remarkably lowering the emission luminance. The manufacturing method of this invention is entails firing divided into 2 steps, the magnesium sulfate shall solid dissolve without oxidizing which is very simple as a method, and also shall have a high productivity. Also, the density is improved by the liquid sintering from adding the sulfur, and the characteristics of the pellet for deposition shall also be improved.

[Simple explanation of the figures]

[Figure 1]

Diagram indicating the emission spectrum of the sintered body of  $x = 0.1$  and 10 mol% of the magnesium is added to the implementation example 1.

[Figure 2]

X-ray diffraction chart when  $x = 0.1$ , magnesium 10 mol% is added to the implementation example 1.

[Figure 3]

X-ray diffraction chart of each sintered body, magnesium 30 mol% and 40 mol% is added regarding the implementation example 1.

[Figure 4]

Diagram to indicate the relation between the peak wavelength and the amount of the magnesium of the implementation example 1 and the comparative example 1.

[Figure 5]

X-ray diffraction chart of the implementation example 1 and the implementation example 2.

[Figure 6]

Diagram to indicate the age-based weight change of each deposition material.

[Figure 7]

X-ray diffraction chart of the sintered body of the implementation example 3 and the comparative example 2.

[Figure 8]

X-ray diffraction chart of the sintered body of the implementation example 3 and the comparative example 3.

[Figure 9]

Emission spectrum of the sintered body of the implementation example 3 and the comparative example 2.



Page (7)

[Figure 1]

Y-axis: Emission intensity

X-axis: Emission wavelength / nm

[Figure 2]

Y-axis: Peak intensity

X-axis:  $2\theta$

[Figure 3]

Y-axis: Peak intensity

X-axis:  $2\theta$

[Figure 4]

Y-axis: Peak wavelength / nm

X-axis: Mg amount / mol%

[Figure 5]

Y-axis: Peak intensity

X-axis:  $2\theta$

Implementation example 2 (upper line in the figure)

Implementation example 1 (lower line in the figure)

[Figure 6]

Y-axis: Weight change

X-axis: Leaving time (hours)

O: Deposition material of this invention

X: Deposition material from the mixture of ZnS : Mn  
and MgS

Page (8)

[Figure 7]

Y-axis: Peak intensity

X-axis:  $2\theta$

Comparative example 1 (upper line in the figure)

Implementation example 1 (lower line in the figure)

[Figure 8]

Y-axis: Peak intensity

X-axis:  $2\theta$

Comparative example 2 (upper line in the figure)

Implementation example 1 (lower line in the figure)

[Figure 9]

Y-axis: Emission intensity

X-axis: Wavelength / nm

Comparative example 2 (upper line in the figure)

Implementation example 1 (lower line in the figure)

Continued from the front page

(72) Inventor: Satoshi Inoue  
c/o Sharp Co., Ltd.  
22-22 Nagaïke-cho  
Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka

(72) Inventor: Fujio Kajikawa  
c/o K.K. Sanyo Shinku Kogyo  
1-8-27 Kusune  
Higashi-Osaka-shi, Osaka

End.